

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-127343

(43)Date of publication of application : 08.05.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/36

B65D 1/09

B65D 65/40

C08J 5/18

C08L 67/02

C08L 67/04

(21)Application number : 2000-330920

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 30.10.2000

(72)Inventor : YOSHIGA NORIO

(54) BIODEGRADABLE THERMOFORMING SHEET-SHAPED MATERIAL AND CONTAINER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide biodegradable thermoforming sheet-shaped materials and containers which can be directly touched with foods or the like due to high hygienic properties and excel is a heat resistant property and an impact resistance property.

SOLUTION: A biodegradable thermoforming sheet-shaped materials is made of a base substrate mainly consisting of a resin mixture. The resin mixture is composed of a polylactic acid polymer and an aliphatic polyester sharing 20% or more in weight of which glass transition temperature is equal to or lower than 0° C and melting temperature is equal to or higher than 80° C. A layer consisting of a polylactic acid polymer is laminated to at least one surface of the base substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-127343

(P2002-127343A)

(43)公開日 平成14年5月8日(2002.5.8)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | デマコト* (参考) | |
|-------------------------------------|-------|---------------|------------|-----------|
| B 3 2 B 27/36 | Z B P | B 3 2 B 27/36 | Z B P | 3 E 0 3 3 |
| B 6 5 D 1/09 | B R Q | B 6 5 D 65/40 | D | 3 E 0 8 6 |
| | B S F | C 0 8 J 5/18 | | 4 F 0 7 1 |
| 65/40 | | C 0 8 L 67/02 | | 4 F 1 0 0 |
| C 0 8 J 5/18 | | 67/04 | | 4 J 0 0 2 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21)出願番号 特願2000-330920(P2000-330920)

(22)出願日 平成12年10月30日(2000.10.30)

(71)出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 吉賀 法夫

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂
株式会社長浜工場内

(74)代理人 100107939

弁理士 大島 由美子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性熱成形用シート状物および容器

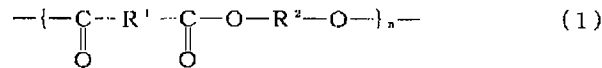
(57)【要約】

【課題】安全性が高く、食品等と直接接触させて使用することができ、かつ、耐熱性、耐衝撃性にも優れた生分解性熱成形用シート状物ならびに容器を提供すること。

【解決手段】生分解性熱成形用シート状物は、ポリ乳酸系重合体に、ガラス転移温度が0℃以下、融点が80℃以上の脂肪族ポリエステルを20重量%以上配合した樹脂組成物を主成分とするベース基材の少なくとも一方の面に、ポリ乳酸系重合体からなる層を設けてある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸系重合体に、ガラス転移温度が0℃以下、融点が80℃以上の脂肪族ポリエステルを20重量%以上配合した樹脂組成物を主成分とするベース基材の少なくとも一方の面に、ポリ乳酸系重合体からなる層を設けたことを特徴とする生分解性熱成形用シート



(式中、R¹およびR²は、炭素数2～10のアルキレン基またはシクロアルキレン基である。nは、重量平均分子量が2万～30万となるのに必要な重合度である。n個のR¹またはR²は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、式中には、エステル結合残基に代えて、ウレタン結合残基および／またはカーボネート結合残基を重量平均分子量の0～5%含有する。)

【請求項3】 前記ポリ乳酸系重合体が、D-乳酸：L-乳酸＝100：0～94：6または0：100～6：94であることを特徴とする請求項1～2のいずれか一項に記載の生分解性熱成形用シート状物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の生分解性熱成形用シート状物を熱成形して形成されたことを特徴とする容器。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか一項に記載の生分解性熱成形用シート状物を熱成形して形成されたことを特徴とする食品用容器。

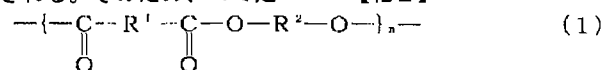
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は生分解性熱成形用シート状物および容器に関し、特に、耐熱性、耐衝撃性に優れた生分解性熱成形用シート状物および容器に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック製品の廃棄処理問題が近年クローズアップされてきた。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のプラスチック材料は燃焼時の発熱量が多く、燃焼処理中に燃焼炉をいためるおそれがあり、また現在でも使用量の多いポリ塩化ビニルはその自己消化性のため燃焼することができない。このような焼却できない材料も含めプラスチック製品は土中に埋設処理されることが多いが、これらは化学的に安定で生分解性がないため、ほとんど分解されることなく残留し、蓄積される。そのため、ゴミ処



(式中、R¹およびR²は、炭素数2～10のアルキレン基またはシクロアルキレン基である。nは、重量平均分子量が2万～30万となるのに必要な重合度である。n個のR¹またはR²は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、式中には、エステル結合残基に代えて、ウレタン結合残基および／またはカーボネート結合

状物。

【請求項2】 前記脂肪族ポリエステルが、重量平均分子量2万～30万であり、かつ、下記一般式（1）の構造を有することを特徴とする請求項1に記載の生分解性熱成形用シート状物。

【化1】

(1)

理用地の能力を短期間で飽和させてしまう。そこで、燃焼熱量が低く、かつ人体等に安全である生分解性の材料が要求され、多くの研究がなされてきた。その一つとして、ポリ乳酸が知られている。ポリ乳酸は、燃焼熱量がポリエチレンの半分以下であり、土中や水中で自然に加水分解が進行し、次いで微生物により無害な分解物となる。現在、ポリ乳酸を用いたフィルムやシート、ボトルなどの容器（成形物）等の開発が盛んに行われている。しかし、ポリ乳酸のフィルムやシートそのままでは、脆くて耐衝撃性に劣っているので、その熱成形品は用途が限定されていた。一方、ポリ乳酸以外の脂肪族ポリエステルは、食品衛生性を保証する溶出試験には合格するものの、溶出してくる溶出物の安全性が保証されていないため、食品と直接接触する用途には適さないという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、透明性に優れ、人体等に対する安全性が高く、食品等と直接に接する使用も可能であり、かつ、耐熱性、耐衝撃性に優れた生分解性熱成形用シートならびに容器を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明の生分解性熱成形用シート状物は、ポリ乳酸系重合体に、ガラス転移温度が0℃以下、融点が80℃以上の脂肪族ポリエステルを20重量%以上配合した樹脂組成物を主成分とするベース基材の少なくとも一方の面に、ポリ乳酸系重合体からなる層を設けたことを特徴とする。ここで、前記脂肪族ポリエステルは、重量平均分子量2万～30万であり、かつ、下記一般式（1）の構造を有することができる。

【化2】

(1)

残基を重量平均分子量の0～5%含有する。)

また、前記脂肪族ポリエステルの重量平均分子量は15万～25万であることが好ましい。また、前記ポリ乳酸系重合体は、D-乳酸：L-乳酸＝100：0～94：6または0：100～6：94であることができる。また、前記ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量は10万～

30万であることができる。本発明の容器は、上記生分解性熱成形用シート状物を熱成形して形成されたことを特徴とする。本発明の食品用容器は、上記生分解性熱成形用シート状物を熱成形して形成されたことを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の生分解性熱成形用シート状物は、ベース基材の少なくとも一方の面にポリ乳酸系重合体からなる層を有する。本発明におけるベース基材は、ポリ乳酸系重合体に、ガラス転移温度が0℃以下、融点が80℃以上の脂肪族ポリエステル（脂環族も含む。以下同様。）を20重量%以上配合した樹脂組成物を主成分とする。すなわち、上記脂肪族ポリエステルとポリ乳酸系重合体との合計重量中、脂肪族ポリエステルの20重量%以上含有する樹脂組成物からなるベース基材でもよい。製造方法にもよるが、脂肪族ポリエステルの割合が少なすぎるとシート状物の伸びが10%を下回り、もろくて通常の使用に適さない。耐衝撃性を改良するためには、脂肪族ポリエステルの割合が重量で20%以上であることが必要であり、好ましくは30%以上である。

【0006】ここでシート状物とは、シート又はフィルムをいう。JISにおける定義上、シートとは、薄く、一般にその厚さが長さ及び幅のわりには小さな平らな製品をいい、フィルムとは、長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通例、ロールの形で供給されるものをいう（JIS K 6900）。したがって、シートの中でも厚さの特に薄いものがフィルムであるといえる。しかし、シートとフィルムとの境界は定かでなく、明確に区別することは困難であるので、本願においては、上記のとおり、シートとフィルムの両方を含んだ概念として「シート状物」の用語を使用する。

【0007】本発明において使用されるベース基材のポリ乳酸系重合体、およびベース基材の少なくとも一方の面に設けられる層を構成するポリ乳酸系重合体は、構造単位がL-乳酸であるポリ（L-乳酸）、構造単位がD-乳酸であるポリ（D-乳酸）、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸であるポリ（DL-乳酸）やこれらの混合体を主成分とするものをいう。本発明においては、さらには、後述する他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であってもよく、また少量の鎖延長剤残基を含んでもよい。ポリ乳酸の構成としてはD-乳酸：L-乳酸＝100：0～94：6または0：100～6：94であることが好ましい。かかる範囲を外れる構成のポリ乳酸は、結晶性が低くなり耐熱性に劣るものとなる。ポリ乳酸に共重合される上記他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体（L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸）、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキ

シーン酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

【0008】ポリ乳酸系重合体の重合方法としては、縮合重合法、開環重合法等公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法では、L-乳酸またはD-乳酸、あるいはこれらの混合物等を直接脱水縮合重合して任意の組成を有するポリ乳酸系重合体を得ることができる。また、開環重合法（ラクチド法）では、乳酸の環状2量体であるラクチドを、必要に応じて重合調節剤等を用いながら、適当な触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。

【0009】本発明において使用されるポリ乳酸系重合体は、重量平均分子量が6万～70万であることが好ましく、より好ましくは8万～40万、特に好ましくは10万～30万である。分子量が小さすぎると機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されず、大きすぎると溶融粘度が高すぎて成形加工性に劣る。

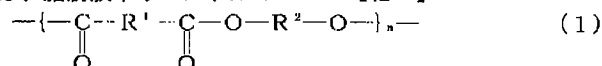
【0010】本発明に使用されるポリ乳酸系重合体を用いて食品衛生性試験の溶出試験を行うと、かかる試験において溶出してくるものは、ラクチド、乳酸のオリゴマー、乳酸である。ラクチドは体内に吸収されても直ぐに乳酸に変化し、乳酸及び乳酸のオリゴマーはそれぞれ食品添加物として使用されているものであり、人体等に対する安全性は保障されている。

【0011】本発明において使用される脂肪族ポリエステルは、そのガラス転移温度（以下、「T_g」と略する。）が0℃以下、融点（T_m）が80℃以上の脂肪族ポリエステルである。ガラス転移温度（T_g）が0℃を超えるとポリ乳酸の耐衝撃性改良効果が無くなり、融点（T_m）が80℃未満では耐熱性に劣ることとなる。上記脂肪族ポリエステルとしては、脂肪族ジカルボン酸単位および脂肪族ジオール単位を主成分とする重合体が挙げられる。なお、本発明においては、生分解性の脂肪族ポリエステルの用いることが好ましい。脂肪族ポリエステルの調整するには、直接法、間接法等公知の方法を採用することができる。例えば、直接法は、脂肪族ジカルボン酸単位と脂肪族ジオール単位を、これらの成分中に含まれる水分、あるいは重合中に発生する水分を除去しながら、直接重合して高分子量物を得る方法である。間接法は、オリゴマー程度に重合した後、上記ポリ乳酸系重合体の場合と同様、少量の鎖延長剤を使用して高分子量化する間接的な製造方法である。

【0012】脂肪族ジカルボン酸単位としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはこれらの無水物や誘導体が挙げられる。一方、脂肪族ジオール単位としては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジ

オール、オクタジオール、シクロペンタジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族ジオール、またはこれらの誘導体が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸単位および脂肪族ジオール単位はいずれも、炭素数2～10のアルキレン基またはシクロアルキレン基を有する、2官能性化合物を主成分とするものが好ましい。また、これら脂肪族ジカルボン酸単位あるいは脂肪族ジオール単位は2種類以上を用いても構わない。

【0013】本発明においては、脂肪族ポリエステル



(式中、R¹およびR²は、炭素数2～10のアルキレン基またはシクロアルキレン基である。nは、重量平均分子量が2万～30万となるのに必要な重合度である。n個のR¹またはR²は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、式中には、エステル結合残基に代えて、ウレタン結合残基および／またはカーボネート結合残基を重量平均分子量の0～5%含有する。)

【0015】本発明に特に好適に用いられる脂肪族ポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンスベレート、ポリエチレンセバケート、ポリエチレンデカンジカルボキシレート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンセバケート、ポリブチレンサクシネートアジペートやこれらの共重合体が挙げられる。

【0016】溶融粘度の向上のために、脂肪族ポリエステルには分岐を設ける目的で3官能以上のカルボン酸、アルコールあるいはヒドロキシカルボン酸を用いることができる。具体的には、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸あるいはペンタエリスリットやトリメチロールプロパン等の多官能性成分を用いることができる。これらの多官能成分を多量に用いると、得られる多官能ポリエステルが架橋構造を有して熱可塑性でなくなったり、熱可塑性であっても部分的に高度に架橋構造を有するミクロゲルが生じ、シートにしたときにフィッシュアイとなる恐れがある。従って、これら多官能性成分が脂肪族ポリエステル中に含まれる割合は極くわずかであることが必要であり、ポリマーの化学的性質、物理的性質を大きく左右しない程度に制限される。

【0017】さらに必要に応じ、少量共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸および／またはビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールや、乳酸および／または乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を用いてもよい。

【0018】本発明においては、上記脂肪族ポリエステルとともに、または脂肪族ポリエステルに代えて、ポリ乳酸系重合体と脂肪族ポリエステルとのブロック共重合体（一部をエステル交換された生成物、少量の鎖延長剤

重量平均分子量が2万～30万の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは15～25万である。脂肪族ポリエステル重量平均分子量は、小さすぎるとポリマーとしての性質が劣り、また、大きすぎると溶融粘度が高くなりすぎて、ポリ乳酸との混合性の低下や、ポリ乳酸と同様にシートにするときの押出成形性の低下を招く。

【0014】本発明においては、下記一般式(1)の構造を有する脂肪族ポリエステルを好ましく用いることができる。

【化3】

(1)

残基を含む生成物等も含む)を使用することができる。このブロック共重合体は、任意の方法で調整することができる。例えば、ポリ乳酸系重合体または脂肪族ポリエステルのいずれか一方を別途重合体として準備しておき、該重合体の存在下で他方の構成モノマーを重合させる。通常は、予め準備した脂肪族ポリエステルの存在下でラクチドの重合を行うことにより、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルのブロック共重合体を得る。基本的には、脂肪族ポリエステルを共存させる点が相違するだけで、ラクチド法でポリ乳酸系重合体を調整する場合と同様にして重合を行うことができる。この場合、ラクチドの重合が進行すると同時に、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルの間で適度なエステル交換反応が起こり、比較的ランダム性が高い共重合体を得られる。出発物質として、ウレタン結合を有する脂肪族ポリエステルウレタンを用いた場合には、エステルアミド交換も生成する。

【0019】本発明のシート状物を構成する各層には、諸物性を調整する目的で、熱安定剤、光安定剤、光吸収剤、滑剤、可塑剤、無機充填材、着色剤、顔料等を添加することもできる。

【0020】本発明の多層シート状物の製造方法としては、通常多層になったTダイ、Iダイ、丸ダイを用いて、該樹脂の融点以上の温度で溶融押出しし、ダイスの中やダイスを出口で積層するいわゆる共押出し法や、別々に溶融押出ししてシート化した後、接着剤を用いて積層するドライラミネート、ウェットラミネート等が挙げられる。シート状物の厚さは、通常の熱成形技術に使用できる程度の厚さであれば特に制限されず、具体的には、総厚さが約0.03～2.0mmの範囲であることが好ましい。

【0021】本発明においては、本発明の生分解性熱成形用シートを、赤外線ヒーター、熱板ヒーター、熱風などにより成形温度になるまで予熱し、熱成形し、容器等を形成することができる。熱成形の方法としては、真空成形法、プラグアシスト成形法、圧空成形法、雄雌型成形法、成形雄形に沿ってシートを変形した後成形雄型を拡張する方法などがある。なお、容器の形状、大きさ等は、用途等に応じて適宜選択されるものとする。本発明

のシート状物は表裏面がポリ乳酸系重合体からなる層で覆われているので、製造された容器は人体等に安全であり、直接食品を入れる容器としても使用できる。

【0022】

【実施例】以下に実施例を用いて具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。

（実施例1）直径が25mmの同方向小型2軸押出機を用いて、ポリ乳酸（カーギル社製、商品名「EcopLA4040D」）と、本発明に係る脂肪族ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート／アジペート（昭和高分子株式会社製、商品名「バイオノーレ#3003」、ガラス転移温度-45℃）とを、70/30の重量比で混合熔融した後、210℃でストランド形状に押し出してペレットを作製した。中層用の押出機として直径65mmの単軸押出機を、表層用押出機として直径40mmの単軸押出機とマルチマニフォールドダイを用いた。210℃で、作製したペレットを直径65mmの中層用押出機に供給し、ポリ乳酸（カーギル社製、商品名「EcopLA4040D」）を直径40mmの表層用単軸押出機に供給して、押し出し、その後キャスティングロールにて急冷して、中層の厚みが180μm、表層の厚みが各10μmの2種3層の総厚み200μmのシート状物を得た。得られたシート状物を用いて、CKD社製の熱盤接触加熱式圧空成形機により、成形温度100℃、成形圧力0.3MPaの条件下で、直径100mm、深

さ30mmの容器を成形した。得られた容器は表層がポリ乳酸から成るため、直接食品と接触しても人体等に安全で何ら問題はない。また、中層のベース層は、本発明に係る脂肪族ポリエステルとしてポリブチレンサクシネート／アジペートを30重量%添加しているため、耐衝撃性に優れており、得られた容器に水100ccを入れてヒートシール蓋材で密閉した後、1mの高さからコンクリートの床に落下させても割れなかった。なお、本発明のシート状物は耐熱性にも優れているので、熱成形にも適していることが分かった。

【0023】（比較例1）実施例1で用いたポリ乳酸と同様のポリ乳酸を用いて厚さ300μmの単層のシート状物を得た。得られたシート状物を、実施例1と同様にして、成形温度100℃、成形圧力0.3MPaで、直径100mm、深さ30mmの容器を成形した。得られた容器は人体等に対する安全性は確保されていたが、実施例1と同様にして、落下試験を行ったところ、容器は破壊された。

【0024】

【発明の効果】以上、詳しく説明したように、本発明によれば、安全性が高く、食品等と直接接触させて使用することができ、かつ、耐熱性、耐衝撃性にも優れた生分解性熱成形用シート状物ならびに容器を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C08L 67/02
67/04

識別記号

F I

B65D 1/00

ターマコード（参考）

B R Q B
B S F

Fターム（参考） 3E033 AA08 AA10 BA13 CA01 CA20
FA01 FA04
3E086 AD04 AD05 AD06 BA04 BA15
BB41 BB90 CA01
4F071 AA43 AA44 AA81 AF52 AH05
BB06 BC01
4F100 AK41A AK41B AK41K AL05A
BA02 BA10A BA10B BA16
DA01 GB16 GB23 JA04A
JA07A JC00 JJ03 JK10
YY00A
4J002 CF032 CF191 GF00 GG01